

明 細 書

無電解めっき前処理剤、それを用いる無電解めっき方法、及び無電解め
つき物

技術分野

[0001] 本発明は、有機溶剤に可溶で安定な無電解めっき前処理剤、それを用いる無電解めっき方法及び無電解めっき物に関する。

背景技術

[0002] 従来、無電解めっきの触媒としては、スズ、パラジウムのコロイド溶液や塩化パラジウム等のパラジウム化合物の水溶液が用いられている。これらの触媒は、無機のパラジウム化合物を用いているために、水よりも濡れ性が良好な塗布塗工性に優れ、かつ、樹脂などの他の有機化合物を溶解することが可能な有機溶媒に溶解させようとすると溶解性が低く、パラジウムが沈降し均一な溶液が得られないという問題点があった。また、低級脂肪酸を有する酢酸パラジウムはメタノールには濃度によっては可溶であるが、すぐにパラジウムが沈殿するという問題があった。

発明の開示

[0003] 本発明は、有機溶媒に可溶で、しかも安定な無電解めっき前処理剤、それを使用する密着性に優れた無電解めっき方法及び無電解めっき物を提供することを目的とするものである。

[0004] 本発明者らは、鋭意検討した結果、パラジウム化合物等の貴金属化合物と脂肪酸とから得られる貴金属石鹸が、無電解めっき液から金属を析出させる際の触媒効果を保持しつつ、有機溶媒に可溶でかつその溶媒中で安定であることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、

(1) 炭素原子数5〜25を有する脂肪酸の貴金属石鹸を含む無電解めっき前処理剤、

(2) さらに分子内に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤を含む前記(1)記載の無電解めっき前処理剤、

- (3) シランカップリング剤がアゾール系化合物またはアミン化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤である前記(2)記載の無電解めっき前処理剤、
- (4) 金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基である前記(2)または(3)記載の無電解めっき前処理剤、
- (5) 貴金属石鹼がパラジウム石鹼である前記(1)～(4)のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤、
- (6) 貴金属石鹼がナフテン酸パラジウム、ネオデカン酸パラジウム、オクチル酸パラジウムである前記(1)～(5)のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤、
- (7) 前記(1)～(6)のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤を含むインク組成物、
- (8) 前記(1)～(7)のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤またはインク組成物により被めっき物を前処理し、次いで無電解めっきすることを特徴とする無電解めっき方法、
- (9) インク組成物による前処理がインクジェットによる描画である前記(8)記載の無電解めっき方法、
- (10) 前記(8)または(9)記載の無電解めっき方法により得られためっき物、に関する。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 本発明に使用する貴金属石鹼は、脂肪酸と貴金属化合物との反応により得ることができる。

脂肪酸としては、炭素原子数が5～25のものが好ましく、より好ましくは8～16である。脂肪酸の炭素数が4以下であると、有機溶媒に溶解しにくくなり、不安定となる。また炭素原子数が26以上であると有機溶媒への可溶分が限定されること、貴金属含有量が低下することで添加量が多くなり実用的でない。

前記脂肪酸としては、ドデカン酸、オクタデカン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸、ヒドロキシテトラデカン酸、カルボキシデカン酸等の含酸素脂肪酸、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

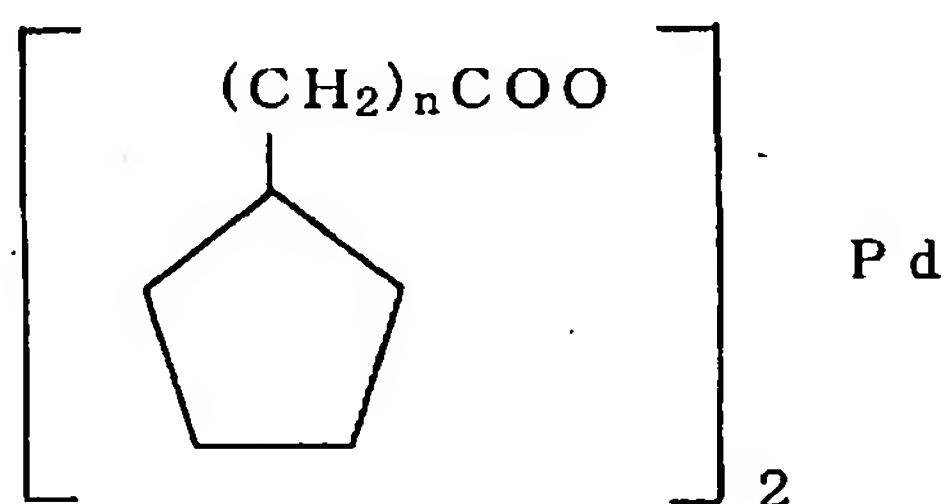
また、前記脂肪酸として好ましいものを例示すると、ナフテン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、ペンタデカン酸等を挙げることができる。

[0006] また、前記貴金属化合物としては無電解めっき液から被めっき物表面に銅やニッケルなどを析出させる際の触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金等のハロゲン化物、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩等の化合物であって、脂肪酸と石鹸を形成し得る化合物を挙げることができるが、特にパラジウム化合物が好ましい。

本発明に使用する貴金属石鹸は、前記脂肪酸と前記貴金属化合物とを複分解法、直接法等の金属石鹸製造法の常法により得ることができる。

本発明に使用する貴金属石鹸として好ましいナフテン酸パラジウムを下記に示す。

[化1]



$n = 9 \sim 13$ の混合物

ナフテン酸パラジウムの構造式

[0007] 本発明に使用する前記貴金属石鹸は、有機溶剤に可溶性であり、また溶液として安定である。このような有機溶剤としては、例えば、ブタノール、2-エチルヘキサノール、オクチルアルコール等のアルコール、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジオキサン等を挙げることができる。

また、貴金属石鹸は、前処理剤の溶液中において、1～30000mg/l、好ましくは50～10000mg/lの濃度で使用するすることができる。

[0008] 本発明の無電解めっき前処理液には、前記脂肪酸の貴金属石鹸に加えて、好ましくは、分子内に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤を添加することができる。このシランカップリング剤を添加することにより、被めっき面に対してこのシ

ランカップリング剤を介して貴金属触媒をより均一に、より確実に固着することができる。

前記シランカップリング剤による処理は、貴金属石鹼を含む前処理剤にシランカップリング剤を添加してこの前処理剤により被めつき物を処理することによって行うこともできるが、また、貴金属石鹼による処理に先立ち、別途シランカップリング剤を含む溶液により処理することにより行うこともできる。

[0009] 前記シランカップリング剤として、好ましいものはアゾール系化合物またはアミン化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られるものである。

アゾール化合物としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。これらに制限されるものではないが、イミダゾールが特に好ましい。

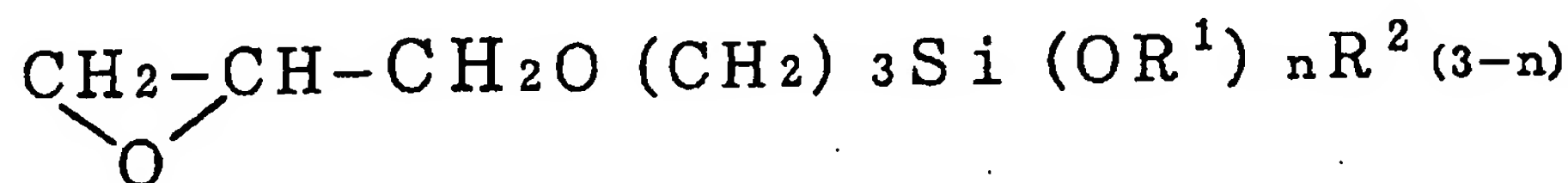
[0010] また、アミン化合物としては、例えばプロピルアミン等の飽和炭化水素アミン、ビニルアミン等の不飽和炭化水素アミン、フェニルアミン等の芳香族アミン等を挙げることができる。

また前記シランカップリング剤とは、前記アゾール系化合物またはアミン化合物由来の貴金属捕捉基の他に、 $-SiX_1X_2X_3$ 基を有する化合物であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めつき物への固定が可能な官能基であれば良い。 X_1 、 X_2 、 X_3 は同一でもまた異なっても良い。

[0011] 前記シランカップリング剤は、前記アゾール系化合物またはアミン化合物とエポキシシラン系化合物と反応させることにより得ることができる。

このようなエポキシシラン系化合物としては、

[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 は水素または炭素数が1～3のアルキル基、 n は0～3)で示されるエ

ポキシシランカップリング剤が好ましい。

[0012] 前記アゾール系化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、例えば特開平6-256358号公報に記載されている条件で行うことができる。

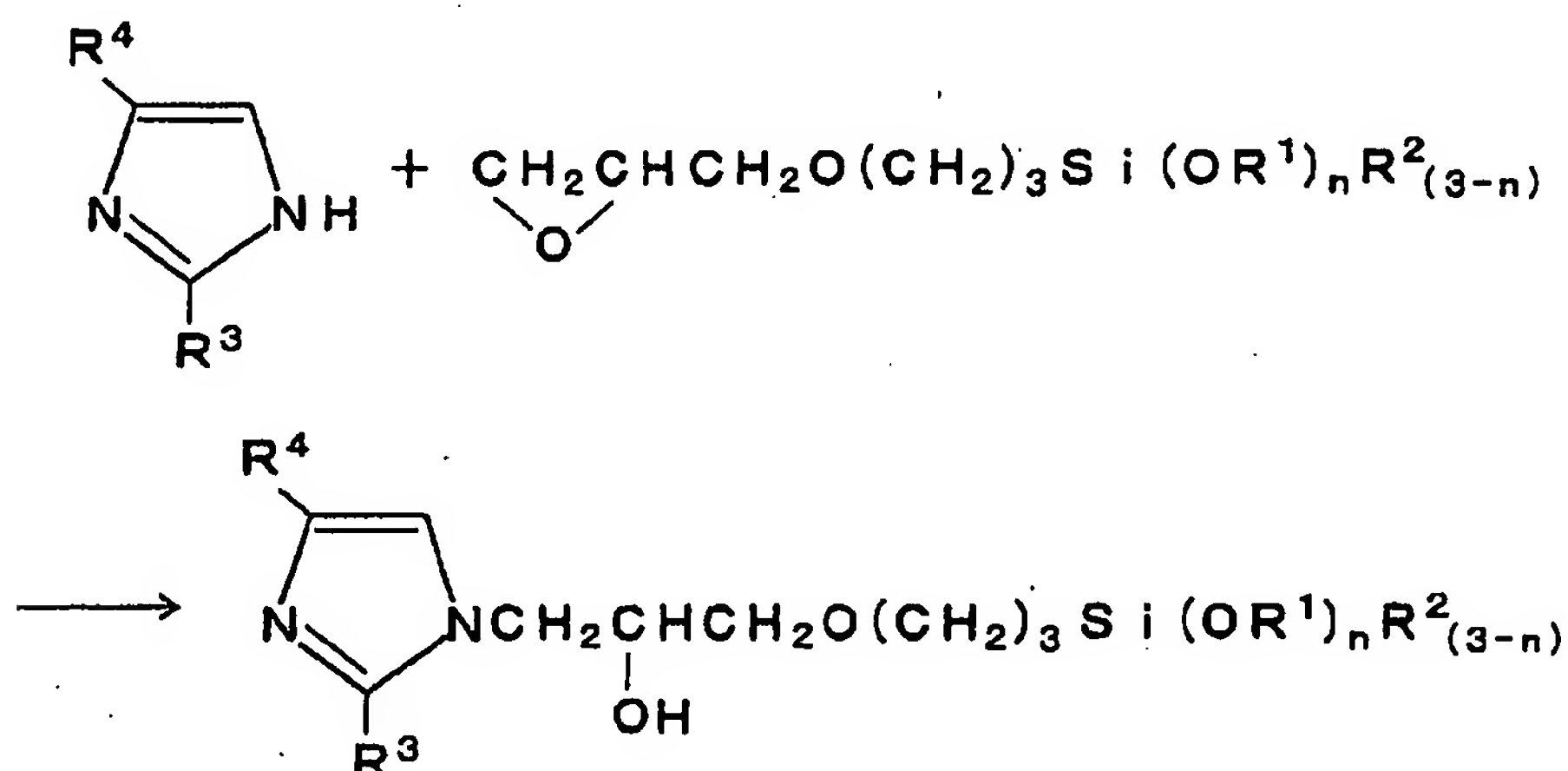
例えば、80〜200℃でアゾール系化合物1モルに対して0.1〜10モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して5分〜2時間反応させることにより得ることができる。

その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

特に好ましい例としてイミダゾールとエポキシシラン系化合物の反応を下記に示す。

。

[化3]



(式中、 R^1 , R^2 は水素または炭素数が1〜3のアルキル基、 R^3 は水素、または炭素数1〜20のアルキル基、 R^4 はビニル基、または炭素数1〜5のアルキル基、 n は0〜3を示す。)

[0013] 本発明に使用する金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤のその他の例として、 γ -アミノプロピルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\text{N}-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\text{N}-\beta$ (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0014] 本発明においては、前処理剤が脂肪酸の貴金属石鹸を含むことが重要であるが、

従来の塩化スズなどの触媒も本発明の目的の範囲内において含有させることができる。

[0015] また、本発明の無電解めっき前処理剤には、これをインク組成物としてインクジェット方式により被めっき物に塗布することもできる。この場合にインクとしての要求を満足させるために必要な粘度調整剤、表面張力剤等の添加剤を添加することが好ましい。

[0016] 本発明の金属めっき方法によれば、被めっき物はその性状に制限されない。例えばガラス、セラミックなどの無機材料、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フッ素樹脂などのプラスチック材料、そのフィルム、シート、繊維、必要によりガラス布基材などで補強されたエポキシ樹脂などの絶縁板などの絶縁物やSiウェハーなどの半導体などの導電性の低い被めっき物に適用されるが、被めっき物は透明ガラス板、Siウェハー、その他半導体基板のような鏡面物であっても、また粉体であっても本発明の方法を好ましく適用することができる。このような粉体としては、例えばガラスビーズ、二硫化モリブデン粉末、酸化マグネシウム粉末、黒鉛粉末、SiC粉末、酸化ジルコニウム粉末、アルミナ粉末、酸化ケイ素粉末、マイカフレーク、ガラス繊維、窒化ケイ素、テフロン(登録商標)粉末などがあげられる。

[0017] 布状や板状の下地に対しては、浸漬処理や刷毛塗り等で表面コートした後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。また、粉体に対しては、浸漬処理後溶媒を揮発させて強制的に溶液中に含まれるシランカップリング剤を下地表面に付着させる方法の他にこのシランカップリング剤の均一な成膜性により浸漬処理状態で下地表面に吸着が可能であることから、処理後溶媒を濾過分離して湿った粉体を乾燥させる方法も可能である。付着状態によっては水洗のみで、乾燥工程を省略できる場合もある。

[0018] 処理する溶液中の金属捕捉能を有するシランカップリング剤の濃度はこれに限ったものではないが、0.001〜10重量%が好ましい。0.001重量%未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果が得にくい。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。

表面処理後に使用した溶剤を揮発させるにはこの溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分であるが、さらに60–120℃で3–60分間加熱することが好ましい。

[0019] 本発明の無電解めっき方法は、これまで述べてきた前処理を施した被めっき物に対して常法の無電解めっき法を適用することができる。こうして、本発明により、均一で密着性に優れた例えば銅、ニッケル、スズ、銀等の無電解めっき皮膜を有する無電解めっき物を得ることができる。

[0020] 実施例

以下に実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

塩化スズ500mg/Lとナフテン酸パラジウム500mg/L((株)日鉱マテリアルズ製、パラジウム換算60mg/L)でブタノール系めっき前処理剤を調製した。この溶液にガラス基板を60℃で10分間浸漬し流水で水洗後、大気雰囲気中100℃で15分間加熱処理をした。室温まで冷却した後、無電解ニッケルめっき液ニコム7N-0(日鉱メタルプレーティング(株)製)を70℃に加熱して5分間めっきを行った。さらに無電解銅めっき液KC500(日鉱メタルプレーティング(株)製)を1μm厚つけた。銅皮膜の密着性をテストした結果、ピール強度は0.9kgf/cm²と高い密着度であった。

[0021] 実施例2

イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を500mg/L、ナフテン酸パラジウム500mg/L((株)日鉱マテリアルズ製、パラジウム換算60mg/L)を含んだ2-エチルヘキサノール系めっき前処理剤を調製した。この液にガラスエポキシ基板を60℃で10分間浸漬し流水で水洗後、大気雰囲気中100℃で15分間加熱処理をした。室温まで冷却した後、無電解ニッケルめっき液ニコム7N-0(日鉱メタルプレーティング(株)製)を70℃に加熱して5分間めっきを行った。さらに無電解銅めっき液KC500(日鉱メタルプレーティング(株)製)を1μm厚つけた。銅皮膜の密着性をテストした結果、ピール強度は1.3kgf/cm²と高い密着度であった。

[0022] 実施例3

γ -アミノプロピルトリメトキシシランを2g/Lとオクチル酸パラジウム3g/L((株)日鉱マテリアルズ製、パラジウム換算300mg/L)になるように添加して、オクチルアルコール系めっき前処理剤を調製した。

この液にガラス板を60℃で30分間浸漬し流水で水洗後、窒素雰囲気中150℃で20分間加熱処理をした。無電解ニッケルめっき液ニコム7N-0(日鉱メタルプレーティング(株)製)を70℃に加熱して10分間めっきし、1 μ mの膜厚とした。そのピール強度は1.2kgf/cm²と高い密着度であった。

[0023] 実施例4

イミダゾールと γ -グリンドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を5g/L含んだ水溶液に室温でポリイミドフィルムを浸漬した。流水水洗後、ナフテン酸パラジウム10g/L((株)日鉱マテリアルズ製、パラジウム換算1.2g/L)含んだキシレン溶液に浸漬した。その後、大気雰囲気中100℃で15分間加熱処理をした。室温まで冷却した後、無電解ニッケルめっき液ニコム7N-0(日鉱メタルプレーティング(株)製)を70℃に加熱して5分間めっきを行った。さらに無電解銅めっき液KC500(日鉱メタルプレーティング(株)製)を1 μ m厚つけた。銅皮膜の密着性をテストした結果、ピール強度は、1.3kgf/cm²と高い密着度であった。

[0024] 実施例5

イミダゾールと γ -グリンドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤(a)とネオデカン酸パラジウム((株)日鉱マテリアルズ製)(b)を混合して2-エチルヘキサノール溶液を調製した。その溶液に、粘度調整剤、表面張力剤を加えて、(a)が1g/L、(b)が1g/L(パラジウム換算100mg/L)となるようにインク化した。それをインクジェットノズルより吐出し、ポリイミドフィルム基板に配線回路を描画した。風乾後、無電解ニッケルめっき液ニコム7N-0(日鉱メタルプレーティング(株)製)を施した。さらに無電解銅めっき液KC500(日鉱メタルプレーティング(株)製)を1 μ m厚つけた。SEMでの断面観察の結果、パターン外析出がなく、めっき界面の明瞭な配線が形成された。

[0025] 実施例6

イミダゾールと γ -グリンドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物10g

／Lヘナフテン酸パラジウム10g／L((株)日鉱マテリアルズ製、パラジウム換算1.2g／L)を添加してオクチルアルコール溶液を調製した。この溶液は室温で1ヶ月以上安定であった。

[0026] 比較例1

塩化スズ500mg／Lと塩化パラジウム500mg／L(パラジウム換算300mg／L)でブタノール系めっき前処理剤を調製した。この液にガラス板を60℃で10分間浸漬し流水で水洗後、大気雰囲気中100℃で15分間加熱処理をした。室温まで冷却した後、無電解ニッケルめっき液ニコム7N-0(日鉱メタルプレーティング(株)製)を70℃に加熱して5分間めっきを行った。さらに無電解銅めっき液KC500(日鉱メタルプレーティング(株)製)を1μm厚つけた。銅皮膜の密着性をテストした結果、ピール強度は0.3kgf／cm²であった。また、前記前処理剤は、室温中5時間でパラジウムが析出沈殿した。

[0027] 比較例2

イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物1g／Lへ酢酸パラジウム1g／L(パラジウム換算0.5g／L)を添加してオクチルアルコール溶液を調製した。この溶液は室温で5分間ほどでパラジウムが析出沈殿し、前処理剤として使えなかった。

産業上の利用可能性

[0028] 本発明の無電解めっき前処理剤は、有機溶媒に可溶性であり、かつその溶液中での安定性にも優れている。そして、その溶液は被めっき物に対する塗布塗工性に優れており、また、インクとしてインクジェットにより描画することも可能となる。そのため、従来めっきが困難であったものに対しても無電解めっきが可能となる。しかも均一に優れた密着性でめっき膜を形成することができる。

請求の範囲

- [1] 炭素原子数5〜25を有する脂肪酸の貴金属石鹼を含む無電解めっき前処理剤。
- [2] さらに分子内に金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤を含む請求の範囲1記載の無電解めっき前処理剤。
- [3] シランカップリング剤がアゾール系化合物またはアミン化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤である請求の範囲2記載の無電解めっき前処理剤。
- [4] 金属捕捉能を持つ官能基がイミダゾール基である請求の範囲2または3記載の無電解めっき前処理剤。
- [5] 貴金属石鹼がパラジウム石鹼である請求の範囲1〜4のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤。
- [6] 貴金属石鹼がナフテン酸パラジウム、ネオデカン酸パラジウム、オクチル酸パラジウムである請求の範囲1〜5のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤。
- [7] 請求の範囲1〜6のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤を含むインク組成物。
- [8] 請求の範囲1〜7のいずれか1項記載の無電解めっき前処理剤またはインク組成物により被めっき物を前処理し、次いで無電解めっきすることを特徴とする無電解めっき方法。
- [9] インク組成物による前処理がインクジェットによる描画である請求の範囲8記載の無電解めっき方法。
- [10] 請求の範囲8または9記載の無電解めっき方法により得られためっき物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C18/18, C23C18/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C18/18, C23C18/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-317274 A (Shiple Co., L.L.C.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text & US 2002-132042 A1 & EP 1201787 A2	1, 5, 7, 8, 10 2-4, 6, 9
X Y	JP 2000-289167 A (Ube Industries, Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Full text & US 6440576 B1	1, 5, 7, 8, 10 2-4, 6, 9
X Y	JP 58-189365 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 05 November, 1983 (05.11.83), Full text & EP 92601 A	1, 5, 7, 8, 10 2-4, 6, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2005 (10.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016764

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 60-110877 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 17 June, 1985 (17.06.85), Full text (Family: none)	1, 5, 7, 8, 10 <u>2-4, 6, 9</u>
Y	JP 2003-193245 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Full text (Family: none)	2-4
Y	JP 11-256342 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 03 December, 1999 (03.12.99), Full text (Family: none)	6
Y	WO 2002/99162 A2 (QINETIQ LTD.), 12 December, 2002 (12.12.02), Full text & JP 2004-527663 A	9
Y	JP 2001-513848 A (The witaka Corp.), 04 September, 2001 (04.09.01), Full text & AU 6184698 A & DE 19882125 T & US 5894038 A & WO 98/38351 A1	9
A	JP 10-317155 A (Canon Inc.), 02 December, 1998 (02.12.98), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ C23C18/18, C23C18/28		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ C23C18/18, C23C18/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年		
日本国公開実用新案公報 1971-2005年		
日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-317274 A (シップレーカンパニー エル エ ル シー) 2002. 10. 31, 全文 & US 2002-132042 A1 & EP 1201787 A2	1, 5, 7, 8, 10 2-4, 6, 9
X Y	JP 2000-289167 A (宇部興産株式会社) 2000. 10. 17, 全文 & US 6440576 B1	1, 5, 7, 8, 10 2-4, 6, 9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 02. 2005	01. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 E 3 0 3 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	瀧口 博史	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3423
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 58-189365 A (奥野製薬工業株式会社) 1983. 11. 05, 全文 & EP 92601 A	1, 5, 7, 8, 10 <u>2-4, 6, 9</u>
X Y	JP 60-110877 A (奥野製薬工業株式会社) 1985. 06. 17, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 8, 10 <u>2-4, 6, 9</u>
Y	JP 2003-193245 A (株式会社日鉱マテリアルズ) 2003. 07. 09, 全文 (ファミリーなし)	2-4
Y	JP 11-256342 A (工業技術院長) 1999. 12. 03, 全文 (ファミリーなし)	6
Y	WO 2002/99162 A2 (QINETIQ LIMITE D) 2002. 12. 12, 全文 & JP 2004-527663 A	9
Y	JP 2001-513848 A (ザ ウィタカー コーポレーショ ン) 2001. 09. 04, 全文 & AU 6184698 A & DE 19882125 T & US 5894038 A & WO 98/38351 A1	9
A	JP 10-317155 A (キヤノン株式会社) 1998. 12. 02 (ファミリーなし)	1-10